

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

15.04.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 4月16日

出願番号

Application Number:

特願2002-11379

REC'D 06 JUN 2003

[ST.10/C]:

[JP2002-113797]

WIPO

PCT

出願人

Applicant(s):

出光石油化学株式会社

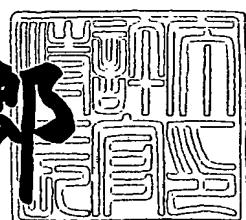
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月20日

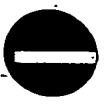
特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3036784

【書類名】 特許願
 【整理番号】 IP2702
 【提出日】 平成14年 4月16日
 【あて先】 特許庁長官殿
 【国際特許分類】 C08L 23/00
 【発明の名称】 热可塑性樹脂組成物
 【請求項の数】 8
 【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
 【氏名】 世良 正憲
 【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
 【氏名】 南 裕
 【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
 【氏名】 金丸 正実
 【特許出願人】
 【識別番号】 000183657
 【氏名又は名称】 出光石油化学株式会社
 【代理人】
 【識別番号】 100078732
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 大谷 保
 【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 003171
 【納付金額】 21,000円
 【提出物件の目録】
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1



特2002-113797

【包括委任状番号】 0000936

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 热可塑性樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 热可塑性樹脂(1) 0.1~99.9質量%、炭素数10以上の α -オレフィンを50モル%以上含む高級 α -オレフィン重合体(3) 0.1~99.9質量%からなる热可塑性樹脂組成物。

【請求項2】 热可塑性樹脂(1) 0.1~99.9質量%、エラストマー(2) 0~99.8質量%(0を含まず)、炭素数10以上の α -オレフィンを50モル%以上含む高級 α -オレフィン重合体(3) 0.1~99.9質量%からなる热可塑性樹脂組成物。

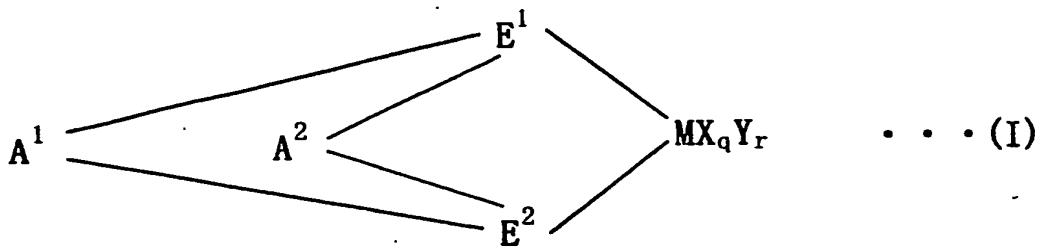
【請求項3】 高級 α -オレフィン重合体(3)の立体規則性指数[mm]分率(モル%)が、50モル%以上である請求項1又は請求項2に記載の热可塑性樹脂組成物。

【請求項4】 高級 α -オレフィン重合体(3)のGPC法により測定した重量平均分子量(M_w)が、1,000~10,000,000で、分子量分布(M_w/M_n)が4.0以下である請求項1~3のいずれかに記載の热可塑性樹脂組成物。

【請求項5】 高級 α -オレフィン重合体(3)の融点(T_m)が、一つであり、且つ0~100°Cである請求項1~4のいずれかに記載の热可塑性樹脂組成物。

【請求項6】 高級 α -オレフィン重合体(3)が、(A)下記一般式(I)で表される遷移金属化合物、及び(B)(B-1)該(A)成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物及び(B-2)アルミニキサンから選ばれる少なくとも一種類の成分を含有する重合用触媒の存在下、炭素数10以上の α -オレフィンを重合させて得られたものである請求項1~5のいずれかに記載の热可塑性樹脂組成物。

【化1】



[式中、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素を示し、E¹及びE²はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、A¹及びA²を介して架橋構造を形成しており、又、それらは互いに同一でも異なっていてもよく、Xはσ結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同じでも異なっていてもよく、他のX、E¹、E²又はYと架橋していてもよい。]

Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なっていてもよく、他のY、E¹、E²又はXと架橋していてもよく、A²及びA²は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、-O-、-BO-、-S-、-SO₂-、-Se-、-NR¹-、-PR¹-、-P(O)R¹-、-BR¹-又は-A₁R¹-を示し、R¹は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基又は炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらは互いに同一でも異なっていてもよい。

qは1～5の整数で[(Mの原子価)-2]を示し、rは0～3の整数を示す。]

【請求項7】 請求項1～6のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物からなる成形体。

【請求項8】 請求項1～6のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物からなるシート又はフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、押出成形、熱成形及び射出成形等に適し、各種工業材料、自動車のバンパー、各種トリム及びインストロメントパネル等の自動車の内外装品、シート、包装用フィルム、容器、電気及び電子機器部品、ハウジング等の家電部品及び中空容器等広い分野で使用することができる熱可塑性樹脂組成物に関するものであり、又、該組成物から得られる成形体、シート及びフィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、省資源及び省エネルギーの観点から、軽量化が重要な課題となっており、各種部品の金属から樹脂への代替が積極的に進められている。

なかでも、熱可塑性樹脂は、安価で、成形性に優れ、軽量で、機械的強度や耐久性に優れることから種々の産業分野、特に自動車分野と家電分野を中心に、熱可塑性樹脂それぞれの物性や経済的価値に応じて用途を拡大している。

又、これらの熱可塑性樹脂に対する市場の要求性能が多様化し、単独の熱可塑性樹脂では対応しきれないため、複数の熱可塑性樹脂を組み合わせる、ポリマー・アロイの手法が広く用いられている。

更には、熱可塑性樹脂に各種の強化剤を添加して強度、剛性を高める試みも行われている。

例えば、プロピレンのホモポリマー又は共重合体等のポリプロピレンは軽量であり、且つ機械的強度、耐化学薬品性及び耐候性等に優れているので、各種の分野に広く利用されている。

しかし、このようなポリプロピレンは、バランスのとれた物性値を達成するのが難しく、良好な耐衝撃性と、良好な剛性及び機械的強度とを共に要求される用途には必ずしも最適ではないという問題点がある。

耐衝撃性を上げるために非晶質のエチレン-プロピレン共重合体のようなエラストマーを配合するという手法が用いられる。

しかし、その量を増加させても延性や耐衝撃性は向上するが効率が悪く、一定の耐衝撃性を達成するためには多量のエラストマーが必要となり、その結果、剛性が低下するという問題を引き起こす。

これは、ポリプロピレンとエラストマーの相溶性が悪いことに起因している。

又、炭素数10以上の α -オレフィンから重合体を得る試みは従来から行われている。

特に、メタロセン触媒と呼ばれる均一系の触媒を利用して、分子量分布の狭い均一な重合体を得る試みがある [Macromol. Mater. Eng., 286, 350 (2001)、J. Polym. Sci. : A: Polym. Chem., 38, 2333 (2000)、Macromol. Sci. Pure Appl. Chem., A35, 473 (1998)]。

しかしながら、これらは充分に高分子量のものが得られていないばかりか、従来の触媒による重合体と同様、規則性が高く、融点を2つ持っている。

又、得られる重合体と他の熱可塑性樹脂との相溶性、熱可塑性樹脂とエラストマーとの相溶化剤としての役割等については記載されていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、熱可塑性樹脂の優れた耐熱性及び加工性を損なうことなく、機械的強度等、特に耐衝撃性を向上させる、剛性と機械的強度のバランスの優れた熱可塑性樹脂組成物及び該組成物から得られる成形体、シート及びフィルムを提供することすることを目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記の目的を達成するために銳意研究を重ねた結果、特定のメタロセン触媒を用いることにより得られる、炭素数10以上の α -オレフィンを50モル%以上含む高級 α -オレフィン重合体(3)が、充分に分子量が高く、且つ分子量分布が狭く、規則性を中程度に制御しているために、融点が一つであり、従来の触媒により得られる重合体に比べ極めて均一な構造であり、他の熱可塑性樹脂との相溶性に優れると共に、熱可塑性樹脂とエラストマーの相溶化剤

としての役割を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

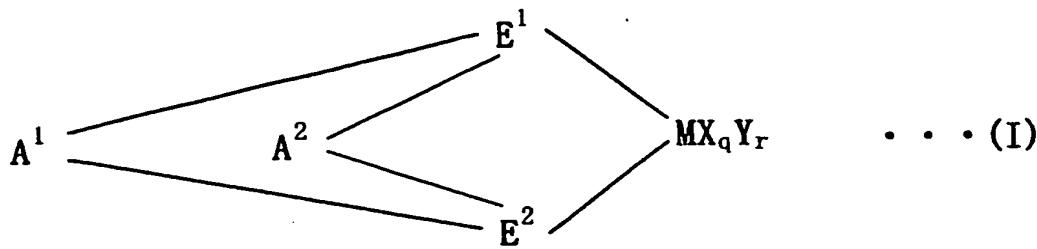
【0005】

即ち、本発明は、

1. 熱可塑性樹脂（1）0.1～99.9質量%、炭素数10以上のα-オレフィンを50モル%以上含む高級α-オレフィン重合体（3）0.1～99.9質量%からなる熱可塑性樹脂組成物、
2. 熱可塑性樹脂（1）0.1～99.9質量%、エラストマー（2）0～99.8質量%（0を含まず）、炭素数10以上のα-オレフィンを50モル%以上含む高級α-オレフィン重合体（3）0.1～99.9質量%からなる熱可塑性樹脂組成物、
3. 高級α-オレフィン重合体（3）の立体規則性指数[mn]分率（モル%）が、50モル%以上である上記1又は上記2に記載の熱可塑性樹脂組成物、
4. 高級α-オレフィン重合体（3）のG P B法により測定した重量平均分子量（Mw）が、1,000～10,000,000で、分子量分布（Mw/Mn）が4.0以下である上記1～3のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物、
5. 高級α-オレフィン重合体（3）の融点（Tm）が、一つであり、且つ0～100℃である請求項1～4のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物、
6. 高級α-オレフィン重合体（3）が、（A）下記一般式（I）で表される遷移金属化合物、及び（B）（B-1）該（A）成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物及び（B-2）アルミノキサンから選ばれる少なくとも一種類の成分を含有する重合用触媒の存在下、炭素数10以上のα-オレフィンを重合させて得られたものである上記1～5のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物、

【0006】

【化2】



【0007】

[式中、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素を示し、E¹及びE²はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、A¹及びA²を介して架橋構造を形成しており、又、それらは互いに同一でも異なっていてもよく、Xはσ結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同じでも異なっていてもよく、他のX、E¹、E²又はYと架橋していてよい。]

Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なっていてもよく、他のY、E¹、E²又はXと架橋していてもよく、A²及びA²は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、-O-、-BO-、-S-、-SO₂-、-Se-、-NR¹-、-PR¹-、-P(O)R¹-、-BR¹-又は-A₁R¹-を示し、R¹は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基又は炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらは互いに同一でも異なっていてもよい。

qは1～5の整数で[(Mの原子価)-2]を示し、rは0～3の整数を示す。]

7. 上記1～6のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物からなる成形体及び
8. 上記1～6のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物からなるシート又はフィルム

に関するものである

【0008】

【発明の実施の形態】

先ず、本発明の熱可塑性樹脂（1）としては、エラストマー（2）以外の下記オレフィン重合体（1A）、 α -オレフィン単独重合体、 α -オレフィン共重合体、 α -オレフィンとビニルモノマーとの共重合体、エチレン-不飽和カルボン酸エステル共重合体、エチレン・カルボン酸不飽和エステル共重合体等のポリオレフィン系樹脂、又はポリスチレンやゴム強化ポリスチレン（HIPS）、アイソタクティックポリスチレン、シンジオタクタクティックポリスチレン等のポリスチレン系樹脂、アクリロニトリルースチレン樹脂（AS）やアクリロニトリル-ブタジエンースチレン樹脂（ABS）等のポリアクリルニトリル系樹脂、ポリメタクリレート系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリフェニレンスルfonyl系樹脂及び石油樹脂等が挙げられる。

【0009】

上記オレフィン重合体（1A）としては、オレフィンの単独重合体又は2種以上のオレフィンの共重合体である。

具体例としては、結晶性ポリプロピレン、プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体、プロピレン・ α -オレフィンブロック共重合体、高中密度ポリエチレン、ポリブテン-1、ポリ-4-メチルペンテン-1、高圧法低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン及び極低密度ポリエチレン等が挙げられる

ここでオレフィンの具体例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、3-メチル-1-ブテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン等の炭素原子数が2～20の α -オレフィン；シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-エチル-1、4、5、8-ジメタノ-1，2、3、4、4a、5、8、8a-オクタヒ

ドロナフタレン等の炭素原子数が3～20の環状オレフィンが挙げられる。

更に、スチレン、ビニルシクロヘキサン、ジエン等を挙げることもできる。

オレフィン重合体(1A)は、炭素原子数が2～6のオレフィンを主な構成単位とする重合体であることが好ましく、更に、プロピレン単位を主な構成単位とする重合体(プロピレン重合体)であることが好ましく、特にプロピレン単独重合体が好ましい。

オレフィン重合体(1A)が炭素数10以上の α -オレフィンを含む場合には、炭素数10以上の α -オレフィン以外のコモノマーを50モル%以上含むことが必要である。

オレフィン重合体(1A)が、プロピレン重合体である場合には、プロピレンから誘導される構成単位を80～100モル%、好ましくは90～100モル%、より好ましくは92～100モル%の割合で含有し、エチレンから誘導される構成単位を0～10モル%、好ましくは0～8モル%、より好ましくは0～6モル%の割合で含有し、炭素数4～12のオレフィンより選ばれるオレフィンから誘導される構成単位が0～15モル%、好ましくは0～10モル%、より好ましくは0～5モル%の割合で含有する重合体であることが好ましい。

【0010】

オレフィン重合体(1A)は、上記のようなオレフィンから誘導される構成単位以外に、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、アリルナフタレン、アリルノルボルナン、スチレン、ジメチルスチレン類、ビニルナフタレン類、アリルトルエン類、アリルベンゼン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘプタン等の分岐構造を有するオレフィンから誘導される構成単位；1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,4-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、6-メチル-1,6-オクタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、6-エチル-1,6-オクタジエン

、6-プロピル-1, 6-オクタジエン、6-ブチル-1, 6-オクタジエン、6-メチル-1, 6-オクタジエン、7-メチル-1, 6-オクタジエン、6-エチル-1, 6-オクタジエン、7-エチル-1, 6-ノナジエン、6-メチル-1, 6-デカジエン、7-メチル-1, 6-デカジエン、6-メチル-1, 6-ウンデカジエン、1, 7-オクタジエン、1, 9-デカジエン、イソブレン、ブタジエン、エチリデンノルボルネン、ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエン等の炭素数4～20のジエン化合物から誘導される構成単位を5モル%以下の割合で含有していてもよい。

このようなオレフィン重合体(1A)は、テトラリン中、135℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.5～1.0 dl/g、好ましくは1.5～3.5 dl/gの範囲にあることが好ましい。

熱可塑性樹脂(1)は、一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてよい。

【0011】

エラストマー(2)としては、オレフィン系エラストマー及びスチレン系熱可塑性エラストマー等ゴム弹性的な性質を持つ物質を挙げることができる。

オレフィン系エラストマーとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-オクテン等の α -オレフィンが共重合してなるエラストマー又はこれらと環状オレフィン、スチレン系モノマー、非共役ジエンなどが共重合してなるエラストマーやプラストマーと呼ばれているもの等が挙げられる。

一般的には、密度が0.91 g/cm³以下のがプラストマーやエラストマーと呼ばれているが、ゴム弹性的な性質を持つものであれば密度には制限されず、化学的架橋されているものでも化学的架橋されていないものでも良い。

非共役ジエンとしては、ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、ジシクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン等を挙げることができる。

このようなオレフィン系エラストマーとしては、具体的には、エチレン・プロピレン共重合体エラストマー、エチレン・1-ブテン共重合体エラストマー、エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体エラストマー、エチレン・1-ヘキセ

ン共重合体エラストマー、エチレン・1-オクテ共重合体エラストマー、エチレン・スチレン共重合体エラストマー、エチレン・ノルボルネン共重合体エラストマー、プロピレン・1-ブテン共重合体エラストマー、エチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体エラストマー、エチレン・1-ブテン-非共役ジエン共重合体エラストマー、エチレン・プロピレン・1-ブテン-非共役ジエン共重合体エラストマー等のオレフィンを主成分とする無定型の弾性共重合体を挙げることができる。

これらの中でも、炭素原子数が2~8のオレフィンを主な構成単位とする重合体であることが好ましく、更に、エチレン単位を主な構成単位とする共重合体であることが好ましく、特に、エチレン-オクテン共重合体エラストマーが好ましい。

上記のようなオレフィン系エラストマーの230℃、荷重2.16kg(21.2N)で測定されるメルトフローレート(MFR)は、0.01~50g/10分、好ましくは0.01~10g/10分、更に好ましくは0.01~5g/10分であることが好ましい。

又、スチレン系熱可塑性エラストマーとしては、スチレン系化合物と共にジエン化合物のブロック共重合体及びその水添体が挙げられる。

このスチレン系化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 $p-t$ -ブチルスチレン等のアルキルスチレン、 p -メトキシスチレン、ビニルナフタレン等が挙げられる。これらの中でもスチレンが好ましい。

共役ジエン化合物としては、ブタジエン、イソプレン、ピペリレン、メチルベンタジエン、フェニルブタジエン、3,4-ジメチル-1,3-ヘキサジエン、4,5-ジエチル-1,3-オクタジエン等が挙げられる。これらの中でもブタジエン及びイソプレンが好ましい。

【0012】

又、このスチレン系熱可塑性エラストマーの分子構造は、直鎖状、分岐状、放射状又はこれらの組み合わせ等いずれであってもよい。

このようなスチレン系熱可塑性エラストマーとしては、具体的には、スチレン・ブタジエンジブロック共重合体、スチレン・ブタジエン・スチレントリブロッ

ク共重合体、ステレン・イソプレンジブロック共重合体、ステレン・イソプレン・ステレントリブロック共重合体、ステレン・ブタジエンジブロック共重合体の水素添加物、ステレン・ブタジエン・ステレントリブロック共重合体の水素添加物、ステレン・イソプレンジブロック共重合体の水素添加物、ステレン・イソプレン・ステレントリブロック共重合体の水素添加物等を挙げることができる。

エラストマー(2)としては、一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてよい。

【0013】

本発明の高級 α -オレフィン重合体(3)は、炭素数10以上の α -オレフィンを主成分とする重合体であり、より好ましくは、炭素数10~40の α -オレフィンであり、更に好ましくは炭素数10~20の α -オレフィンを主成分とする重合体である。

炭素数が10未満の α -オレフィンであると、重合体のべたつき、強度低下及び他樹脂との相溶性低下につながるおそれがある。

炭素数10以上の α -オレフィンの含有量は、50~100モル%が好ましく、更に好ましくは65~100モル%、特に好ましくは80~100モル%、一層好ましくは90~100モル%である。

炭素数10以上の高級 α -オレフィンの含有量が50モル%未満では、他樹脂との相溶性が低下する。

【0014】

又、本発明の高級 α -オレフィン重合体(3)は、アイソタクチック構造が好適で、立体規則性指数[m.m]分率(モル%)が50モル%以上であることが好ましく、更に好ましくは55~90モル%である。

立体規則性指数[m.m]分率(モル%)が50モル%未満の場合、アタクチック構造や、シンジオタクチック構造では、非晶性又は結晶性が低下し、表面特性の悪化、特に、べたつき及び強度低下につながるおそれがある。

【0015】

又、本発明の高級 α -オレフィン重合体(3)は、以下の性質を持つことが好ましい。

即ち、示差走査型熱量計（DSC）を用い、試料を窒素雰囲気下-30℃で5分間保持した後、190℃まで、10℃／分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブから観測されるピークのピーカップとして定義される融点（T_mD）を有し、更に、190℃で5分保持した後、-30℃まで、5℃／分で降温させ、-30℃で5分保持した後、190℃まで10℃／分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブから観測されるピークが1つで、且つ、そのピーカップとして定義される融点（T_m）が0～100℃、好ましくは20～100℃、更に好ましくは25～80℃、特に好ましくは、40～70℃の結晶性樹脂である。

更に、ゲルパーミエイションクロマトグラフ（GPC）法により測定したPS換算重量平均分子量（M_w）が、1,000～10,000,000であること好ましい。

又、好ましくは10,000～5,000,000、より好ましくは、150,000～5,000,000、特に好ましくは150,000～2,000,000、一層好ましくは300,000～1,000,000である。

重量平均分子量（M_w）が1,000未満の場合、強度が低下し、10,000,000を超える場合、成形及び混練が困難となる。

更に、GPC法により測定した分子量分布（M_w/M_n）が、4.0以下が好適で、好ましくは3.5以下、より好ましくは3.0以下、特に好ましくは2.3以下である。

分子量分布が、4.0を超えると組成分布が広く、表面特性の悪化、特にべたつき及び強度低下につながる。

【0016】

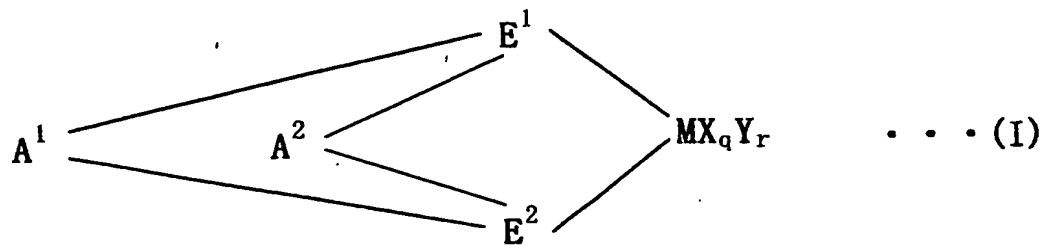
次に、本発明の高級α-オレフィン重合体（3）は、以下に示すメタロセン系触媒を用いて製造することができ、その中でも特に、アイソタクチックポリマーを合成することができる、C₂対称及びC₁対称の遷移金属化合物を用いることが好ましく、特にC₂対称の遷移金属化合物を用いることが好ましい。

即ち、（A）下記一般式（I）で表される遷移金属化合物、及び（B）（B-1）該（A）成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を

形成しうる化合物及び(B-2)アルミノキサンから選ばれる少なくとも一種類の成分を含有する重合用触媒の存在下、炭素数10以上の α -オレフィンを重合させる方法である。

【0017】

【化3】



【0018】

[式中、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素を示し、E¹及びE²はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、A¹及びA²を介して架橋構造を形成しており、又それらは互いに同一でも異なっていてもよく、Xはσ結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同じでも異なっていてもよく、他のX、E¹、E²又はYと架橋していてよい。]

Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なっていてもよく、他のY、E¹、E²又はXと架橋していてもよく、A²及びA²は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、-O-、-BO-、-S-、-SO₂-、-Se-、-NR¹-、-PR¹-、-P(O)R¹-、-BR¹-又は-A₁R¹-を示し、R¹は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基又は炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらは互いに同一でも異なっていてもよい。

qは1～5の整数で[(Mの原子価)-2]を示し、rは0～3の整数を示す

。】

【0019】

上記一般式(I)において、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素を示し、具体例としてはチタン、ジルコニウム、ハフニウム、イットリウム、バナジウム、クロム、マンガン、ニッケル、コバルト、パラジウム及びランタノイド系金属等が挙げられるが、これらの中ではオレフィン重合活性等の点からチタン、ジルコニウム及びハフニウムが好適である。

E^1 及び E^2 はそれぞれ、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基($-N<$)、ホスフィン基($-P<$)、炭化水素基[$>CR-$, $>C<$]及び珪素含有基[$>SiR-$, $>Si<$]（但し、Rは水素又は炭素数1～20の炭化水素基又はヘテロ原子含有基である）の中から選ばれた配位子を示し、 A^1 及び A^2 を介して架橋構造を形成している。

又、 E^1 及び E^2 は互いに同一でも異なっていてもよい。この E^1 及び E^2 としては、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基及び置換インデニル基が好ましい。

【0020】

又、Xはσ結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同じでも異なっていてもよく、他のX、 E^1 、 E^2 又はYと架橋していてもよい。

該Xの具体例としては、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数1～20のアミド基、炭素数1～20の珪素含有基、炭素数1～20のホスフィド基、炭素数1～20のスルフィド基及び炭素数1～20のアシル基等が挙げられる。

一方、Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なっていてもよく、他のYや E^1 、 E^2 又はXと架橋していてもよい。

該Yのルイス塩基の具体例としては、アミン類、エーテル類及びホスフィン類、チオエーテル類等を挙げることができる。

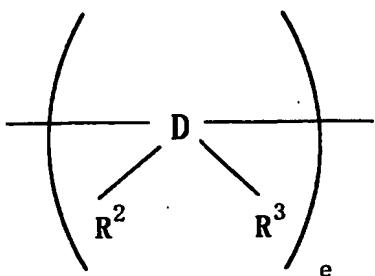
【0021】

次に、 A^1 及び A^2 は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1

～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、
ゲルマニウム含有基、スズ含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO₂-、-Se-、-NR¹-、-PR¹-、-P(O)R¹-、-CR¹-又は-AlR¹-
を示し、R¹は水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～20の炭化水素基、炭素
数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらは互いに同一でも異なって
いてもよい。このような架橋基としては、例えば、一般式

【0022】

【化4】



【0023】

(Dは炭素、ケイ素又はスズ、R²及びR³はそれぞれ水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基で、それらは互いに同一でも異なっていてもよく、又、互いに結合して環構造を形成していてもよい。eは1～4の整数を示す。)

で表されるものが挙げられ、その具体例としては、メチレン基、エチレン基、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基、シクロヘキシリデン基、1,2-シクロヘキシレン基、ビニリデン基($\text{CH}_2=\text{C}=$)、ジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、メチルフェニルシリレン基、ジメチルゲルミレン基、ジメチルスタニレン基、テトラメチルジシリレン基及びジフェニルジシリレン基等を挙げることができる。

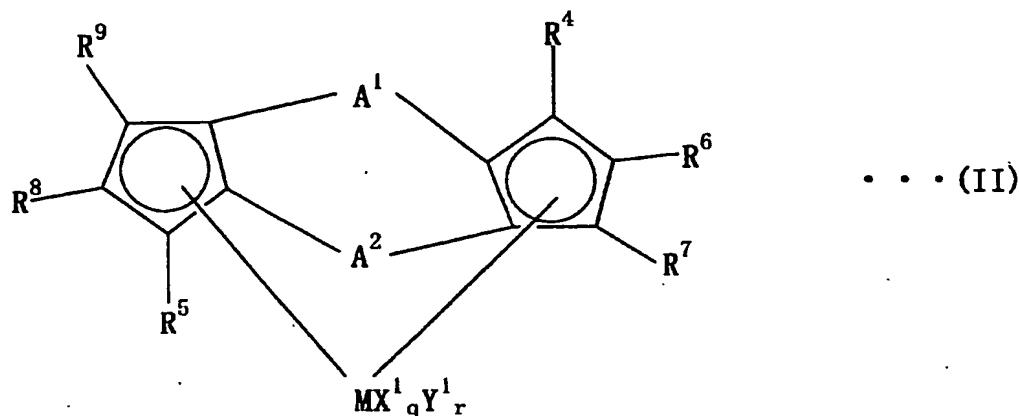
これらの中で、エチレン基、イソプロピリデン基及びジメチルシリレン基が好適である。

qは1～5の整数で[(Mの原子価)-2]を示し、rは0～3の整数を示す。

このような一般式（I）で表される遷移金属化合物の中では、一般式（II）

【0024】

【化5】



【0025】

で表される二重架橋型ビスシクロペンタジエニル誘導体を配位子とする遷移金属化合物が好ましい。

上記一般式（II）において、M, A¹, A², q 及び r は一般式（I）と同じである。

X¹はσ結合性の配位子を示し、X¹が複数ある場合、複数のX¹は同じでも異なっていてもよく、他のX¹又はY¹と架橋していてもよい。

このX¹の具体例としては、一般式（I）のXの説明で例示したものと同じものを挙げることができる。

Y¹はルイス塩基を示し、Y¹が複数ある場合、複数のY¹は同じでも異なっていてもよく、他のY¹又はX¹と架橋していてもよい。

このY¹の具体例としては、一般式（I）のYの説明で例示したものと同じものを挙げることができる。

R⁴～R⁹は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基又はヘテロ原子含有基を示すが、その少なくとも一つは水素原子でないことが必要である。

又、R⁴～R⁹は、互いに同一でも異なっていてもよく、隣接する基同士が互い

に結合して環を形成していてもよい。

中でも、R⁶とR⁷は、環を形成していること及びR⁸とR⁹は環を形成していることが好ましい。R⁴及びR⁵としては、酸素、ハロゲン、珪素等のヘテロ原子を含有する基が重合活性が高くなり好ましい。

【0026】

この二重架橋型ビスシクロペンタジエニル誘導体を配位子とする遷移金属化合物は、配位子間の架橋基にケイ素を含むものが好ましい。

一般式(I)で表される遷移金属化合物の具体例としては、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -メチレン) (2, 1' -メチレン) -ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -イソプロピリデン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス(3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス(4, 5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス(4-イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス(5, 6-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス(4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス(3-メチル-4-イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス(5, 6-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -メチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -イソプロピリデン) -ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジメチルシリレン)

(2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (3-n-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (3-i-プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (3-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (4, 5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (4-イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (5, 6-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (4, 7-ジ-i-プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (3-メチル-4-i-プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (5, 6-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (3-i-プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコ

ニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス(3-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -メチレン) -ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -メチレン) -ビス(3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -メチレン) -ビス(3-i-プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -メチレン) -ビス(3-n-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -メチレン) -ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -メチレン) -ビス(3-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジフェニルシリレン) (2, 1' -メチレン) -ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジフェニルシリレン) (2, 1' -メチレン) -ビス(3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジフェニルシリレン) (2, 1' -メチレン) -ビス(3-i-プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジフェニルシリレン) (2, 1' -メチレン) -ビス(3-n-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジフェニルシリレン) (2, 1' -メチレン) -ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジフェニルシリレン) (2, 1' -メチレン) -ビス(3-メチルシクロペンタジエニル) (3' -メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) (3-メチルシクロペンタジエニル) (3' -メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -エチレン) (3-メチルシクロペンタジエニル) (3' -メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2, 1' -メチレン) (3-メチルシクロペンタジエニル) (3' -メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2

, 1' -イソプロピリデン) (3-メチルシクロペンタジエニル) (3' -メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -メチレン) (2, 1' -メチレン) (3-メチルシクロペンタジエニル) (3' -メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -メチレン) (2, 1' -イソプロピリデン) (3-メチルシクロペンタジエニル) (3' -メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -イソプロピリデン) (2, 1' -イソプロピリデン) (3-メチルシクロペンタジエニル) (3' -メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4' -ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -エチレン) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4' -ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2, 1' -メチレン) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4' -ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2, 1' -イソプロピリデン) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4' -ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -メチレン) (2, 1' -メチレン) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4' -ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -メチレン) (2, 1' -イソプロピリデン) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4' -ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -イソプロピリデン) (2, 1' -イソプロピリデン) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) (3-メチル-5-エチルシクロペンタジエニル) (3' -メチル-5' -エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) (

3-メチル-5-エチルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) (3-メチル-5-イソプロピルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-イソプロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) (3-メチル-5-n-ブチルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) (3-メチル-5-フェニルシクロペンジエニル) (3'-メチル-5'-フェニルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) (3-メチル-5-エチルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) (3-メチル-5-i-プロピルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-i-プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) (3-メチル-5-n-ブチルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) (3-メチル-5-フェニルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-フェニルシクロペンジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -エチレン) (3-メチル-5-エチルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -エチレン) (3-メチル-5-i-プロピルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-i-プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -エチレン) (3-メチル-5-n-ブチルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -エチレン) (3-メチル-5-フェニルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-フェニルシクロペンジエニル) ジルコニウムジクロリド,

シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -メチレン) (3-メチル-5-エチルシクロペンタジエニル) (3' -メチル-5' -エチルシクロペンジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -メチレン) (3-メチル-5-i-プロピルシクロペンタジエニル) (3' -メチル-5' -i-プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -メチレン) (3-メチル-5-n-ブチルシクロペンタジエニル) (3' -メチル-5' -n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -メチレン) (3-メチル-5-フェニルシクロペンタジエニル) (3' -メチル-5' -フェニルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2, 1' -メチレン) (3-メチル-5-i-プロピルシクロペンタジエニル) (3' -メチル-5' -i-プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2, 1' -イソプロピリデン) (3-メチル-5-i-プロピルシクロペンタジエニル) (3' -メチル-5' -i-プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -メチレン) (2, 1' -メチレン) (3-メチル-5-i-プロピルシクロペンタジエニル) (3' -メチル-5' -i-プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -メチレン) (2, 1' -イソプロピリデン) (3-メチル-5-i-プロピルシクロペンタジエニル) (3' -メチル-5' -i-プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジフェニルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジイソプロピルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジイソプロピルシリレン) (2, 1' -ジイソプロピルシリレン) ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) (インデニル) (3-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジフェニルシリレン) (2, 1' -ジフェニルシリレン) (インデニル) (3-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジフェニルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジフェニルシリルインデニル) ビス(インデニル)

ニルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) (インデニル) (3-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジフェニルシリレン) (インデニル) (3-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジイソプロピルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) (インデニル) (3-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジイソプロピルシリレン) (2, 1' -ジイソプロピルシリレン) (インデニル) (3-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジイソプロピルシリレン) (インデニル) (3-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジフェニルシリレン) (2, 1' -ジフェニルシリレン) (インデニル) (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジイソプロピルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) (インデニル) (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジイソプロピルシリレン) (インデニル) (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジイソプロピルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) (インデニル) (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジイソプロピルシリレン) (2, 1' -ジイソプロピルシリレン) (インデニル) (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド等及びこれらの化合物におけるジルコニウムをチタン又はハフニウムに置換したものを挙げることができが、これらに限定されるものではない。

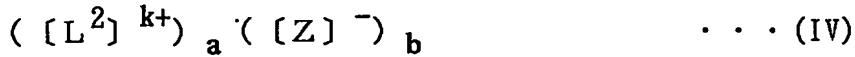
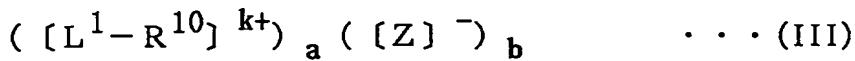
又、他の族又はランタノイド系列の金属元素の類似化合物であってもよい。

又、上記化合物において、(1, 1' -) (2, 2' -) が (1, 2' -) (2, 1' -) であってもよく、(1, 2' -) (2, 1' -) が (1, 1' -) (2, 2' -) であってもよい。しかし、(1, 2' -) (2, 1' -) の方が

好ましい。

【0027】

次に、(B)成分のうちの(B-1)成分としては、上記(A)成分の遷移金属化合物と反応して、イオン性の錯体を形成しうる化合物であれば、いずれのものでも使用できるが、次の一般式(III), (IV)



(但し、 L^2 は M^2 、 $R^{11}R^{12}M^3$ 、 R^{13}_3C 又は $R^{14}M^3$ である。)

[(III), (IV)式中、 L^1 は、ルイス塩基、 $[Z]^-$ は、非配位性アニオン $[Z^1]^-$ 及び $[Z^2]^-$ 、ここで $[Z^1]^-$ は、複数の基が元素に結合したアニオン、即ち $[M^1G^1G^2 \dots G^f]^-$ (ここで、 M^1 は周期律表第5~15族元素、好ましくは周期律表第13~15族元素を示す。

$G^1 \sim G^f$ は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~40のジアルキルアミノ基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリール基、炭素数6~20のアリールオキシ基、炭素数7~40のアルキルアリール基、炭素数7~40のアリールアルキル基、炭素数1~20のハロゲン置換炭化水素基、炭素数1~20のアシルオキシ基、有機メタロイド基、又は炭素数2~20のヘテロ原子含有炭化水素基を示す。 $G^1 \sim G^f$ のうち2つ以上が環を形成していてもよい。

f は、[(中心金属 M^1 の原子価)+1]の整数を示す。)、 $[Z^2]^-$ は、酸解離定数の逆数の対数(pK_a)が-10以下のブレンステッド酸単独又はブレンステッド酸及びルイス酸の組合せの共役塩基、又は一般的に超強酸と定義される酸の共役塩基を示す。又、ルイス塩基が配位していてもよい。

又、 R^{10} は、水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示し、 R^{11} 及び R^{12} は、それぞれシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基又はフルオレニル基、 R^{13} は、炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示す。

R^{14} は、テトラフェニルポルフィリン、フタロシアニン等の大環状配位子を示

す。

k は、 $[L^1 - R^{10}]$ ， $[L^2]$ のイオン価数で1～3の整数、 a は1以上の整数、 $b = (k \times a)$ である。

M^2 は、周期律表第1～3、11～13、17族元素を含むものであり、 M^3 は、周期律表第7～12族元素を示す。】

で表されるものを好適に使用することができる。

【0028】

ここで、 L^1 の具体例としては、アンモニア、メチルアミン、アニリン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、N-メチルアニリン、ジフェニルアミン、N,N-ジメチルアニリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、メチルジフェニルアミン、ピリジン、p-ブロモ-N、N-ジメチルアニリン、p-ニトロ-N、N-ジメチルアニリン等のアミン類、トリエチルホスфин、トリフェニルホスфин、ジフェニルホスфин等のホスфин類、テトラヒドロチオフェン等のチオエーテル類、安息香酸エチル等のエステル類、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類等を挙げることができる。

【0029】

R^{10} の具体例としては、水素、メチル基、エチル基、ベンジル基、トリチル基等を挙げることができ、 R^{11} ， R^{12} の具体例としては、シクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基等を挙げることができる。

R^{13} の具体例としては、フェニル基、p-トリル基、p-メトキシフェニル基等を挙げることができ、 R^{14} の具体例としては、テトラフェニルポルフィン、フタロシアニン、アリル、メタリル等を挙げることができる。

又、 M^2 の具体例としては、Li, Na, K, Ag, Bu, Br, I, I₃等を挙げることができ、 M^3 の具体例としては、Mn, Fe, Bo, Ni, Zn等を挙げることができる。

【0030】

又、 $[Z^1]$ 、即ち $[M^1 G^1 G^2 \dots G^f]$ において、 M^1 の具体例としては、B, Al, Si, P, As及びSb等、好ましくは、B及びAlが挙げられる

又、 G^1 , $G^2 \sim G^f$ の具体例としては、ジアルキルアミノ基としてジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等、アルコキシ基若しくはアリールオキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、n-ブトキシ基、フェノキシ基等、炭化水素基としてメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、n-オクチル基、n-エイコシル基、フェニル基、p-トリル基、ベンジル基、4-t-ブチルフェニル基、3, 5-ジメチルフェニル基等、ハロゲン原子としてフッ素、塩素、臭素、ヨウ素、ヘテロ原子含有炭化水素基としてp-フルオロフェニル基、3, 5-ジフルオロフェニル基、ペンタクロロフェニル基、3, 4, 5-トリフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、ビス(トリメチルシリル)メチル基等、有機メタロイド基としてペンタメチルアンチモン基、トリメチルシリル基、トリメチルゲルミル基、ジフェニルアルシン基、ジシクロヘキシルアンチモン基、ジフェニル硼素等が挙げられる。

【0031】

又、非配位性のアニオン、即ち pK_a が -10 以下のブレンステッド酸単独又はブレンステッド酸及びルイス酸の組合せの共役塩基 $[Z^2]^-$ の具体例としては、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン $(CF_3SO_3)^-$ 、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)メチルアニオン、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)ベンジルアニオン、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド、過塩素酸アニオン (ClO_4^-) 、トリフルオロ酢酸アニオン (CF_3COO^-) 、ヘキサフルオロアンチモンアニオン (SbF_6^-) 、フルオロスルホン酸アニオン (FSO_3^-) 、クロロスルホン酸アニオン $(ClSO_3^-)$ 、フルオロスルホン酸アニオン / 5-フッ化アンチモン (FSO_3^- / SbF_5^-) 、フルオロスルホン酸アニオン / 5-フッ化砒素 (CSO_3^- / AsF_5^-) 、トリフルオロメタンスルホン酸 / 5-フッ化アンチモン $(CF_3SO_3^- / SbF_5^-)$ 等を挙げることができる。

【0032】

このような前記(A)成分の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成するイオン性化合物、即ち(B-1)成分化合物の具体例としては、テトラフェ

ニル硼酸トリエチルアンモニウム, テトラフェニル硼酸トリ-n-ブチルアンモニウム, テトラフェニル硼酸トリメチルアンモニウム, テトラフェニル硼酸テトラエチルアンモニウム, テトラフェニル硼酸メチル(トリ-n-ブチル)アンモニウム, テトラフェニル硼酸ベンジル(トリ-n-ブチル)アンモニウム, テトラフェニル硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム, テトラフェニル硼酸トリフェニル(メチル)アンモニウム, テトラフェニル硼酸トリメチルアニリニウム, テトラフェニル硼酸メチルピリジニウム, テトラフェニル硼酸ベンジルピリジニウム, テトラフェニル硼酸メチル(2-シアノピリジニウム), テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリエチルアンモニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリフエニルアンモニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸テトラ-n-ブチルアンモニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸テトラエチルアンモニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ベンジル(トリ-n-ブチル)アンモニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルジフェニルアンモニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリフェニル(メチル)アンモニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルアニリニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ジメチルアニリニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ベンジルピリジニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチル(2-シアノピリジニウム), テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ベンジル(2-シアノピリジニウム), テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチル(4-シアノピリジニウム), テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリフェニルホスホニウム, テトラキス[ビス(3,5-ジトリフルオロメチル)フェニル]硼酸ジメチルアニリニウム, テトラフェニル硼酸フェロセニウム, テトラフェニル硼酸銀, テトラフェニル硼酸トリチル, テトラフェニル硼酸テトラフェニルポルフィリンマンガン, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸フェロセニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸(1,1'-ジメチルフェロセニウム), テトラキ

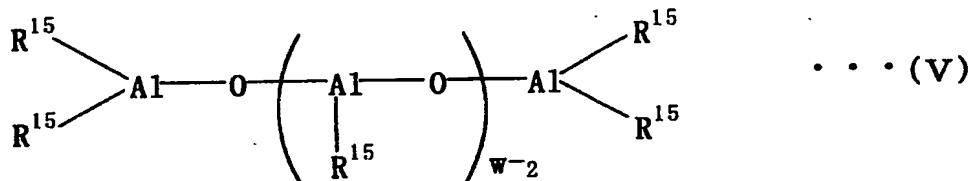
ス（ペンタフルオロフェニル）硼酸デカメチルフェロセニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸銀、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリチル、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸リチウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ナトリウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸テトラフェニルポルフィリンマンガン、テトラフルオロ硼酸銀、ヘキサフルオロ磷酸銀、ヘキサフルオロ砒素酸銀、過塩素酸銀、トリフルオロ酢酸銀、トリフルオロメタンスルホン酸銀等を挙げることができる。

(B-1) は一種用いてもよく、又、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

一方、(B-2)成分のアルミノキサンとしては、一般式(V)

[0033]

〔化6〕



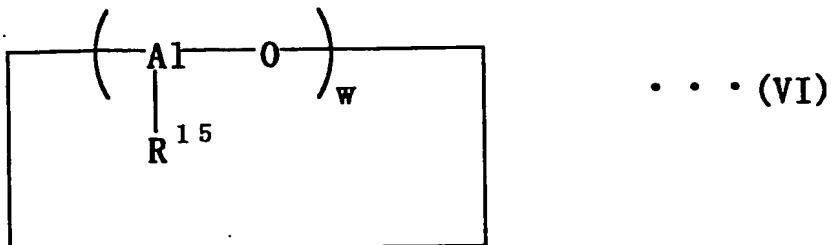
[0034]

(式中、 R^{15} は、炭素数1～20、好ましくは1～12のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基等の炭化水素基又はハロゲン原子を示し、wは、平均重合度を示し、通常2～50、好ましくは2～40の整数である。尚、各 R^{15} は、同じでも異なっていてもよい。)

で示される鎖状アルミニノキサン、及び一般式 (VI)

[0035]

【化7】



【0036】

(式中、 R^{15} 及びwは、前記一般式(V)におけるものと同じである。)

で示される環状アルミニキサンを挙げることができる。

【0037】

前記アルミニキサンの製造法としては、アルキルアルミニウムと水等の縮合剤とを接触させる方法が挙げられるが、その手段については特に限定はなく、公知の方法に準じて反応させればよい。

例えば、①有機アルミニウム化合物を有機溶剤に溶解しておき、これを水と接触させる方法、②重合時に当初有機アルミニウム化合物を加えておき、後に水を添加する方法、③金属塩等に含有されている結晶水、無機物や有機物への吸着水を有機アルミニウム化合物と反応させる方法、④テトラアルキルジアルミニキサンにトリアルキルアルミニウムを反応させ、更に水を反応させる方法等がある。尚、アルミニキサンとしては、トルエン不溶性のものであってもよい。

これらのアルミニキサンは一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0038】

(A)触媒成分と(B)触媒成分との使用割合は、(B)触媒成分として(B-1)化合物を用いた場合には、モル比で好ましくは10:1~1:100、より好ましくは2:1~1:10の範囲が望ましく、上記範囲を逸脱する場合は、単位質量ポリマーあたりの触媒コストが高くなり、実用的でない。

又、(B-2)化合物を用いた場合には、モル比で好ましくは1:1~1:100000、より好ましくは1:10~1:10000の範囲が好ましい。

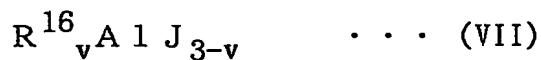
この範囲を逸脱する場合は単位質量ポリマー当りの触媒コストが高くなり、実用的でない。

又、触媒成分（B）としては、（B-1），（B-2）を単独又は二種以上組み合わせて用いることもできる。

【0039】

又、本発明の高級 α -オレフィン重合体（3）を製造する際の重合用触媒は、上記（A）成分及び（B）成分に加えて、（B）成分として有機アルミニウム化合物を用いることができる。

ここで、（B）成分の有機アルミニウム化合物としては、一般式（VII）



[式中、 R^{16} は炭素数1～10のアルキル基、Jは水素原子、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基又はハロゲン原子を示し、vは1～3の整数である]

で示される化合物が用いられる。

前記一般式（VII）で示される化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムフルオリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムヒドリド及びエチルアルミニウムセスキクロリド等が挙げられる。

これらの有機アルミニウム化合物は一種用いてもよく、二種以上を組合せて用いてもよい。

【0040】

前記（A）触媒成分と（B）触媒成分との使用割合は、モル比で好ましくは1：1～1：10000、より好ましくは1：5～1：2000、更に好ましくは1：10～1：1000の範囲が好ましい。

該（B）触媒成分を用いることにより、遷移金属当たりの重合活性を向上させることができるが、あまり多いと有機アルミニウム化合物が無駄になるとともに、重合体中に多量に残存し、好ましくない。

本発明の α -オレフィン重合体の製造においては、触媒成分の少なくとも一種を適當な担体に担持して用いることができる。

該担体の種類については特に制限はなく、無機酸化物担体、それ以外の無機担体及び有機担体のいずれも用いることができるが、特に無機酸化物担体又はそれ以外の無機担体が好ましい。

【0041】

無機酸化物担体としては、具体的には、 SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 , B_2O_3 , BaO , ZnO , BaO 及び ThO_2 やこれらの混合物、例えば、シリカアルミナ、ゼオライト、フェライト及びグラスファイバー等が挙げられる。

これらの中では、特に SiO_2 及び Al_2O_3 が好ましい。

尚、上記無機酸化物担体は、少量の炭酸塩、硝酸塩及び硫酸塩等を含有してもよい。

【0042】

一方、上記以外の担体として、 MgCl_2 , $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 等で代表される一般式 $\text{MgR}^{17}\text{xX}^1\text{y}$ で表されるマグネシウム化合物やその錯塩等を挙げることができる。

ここで、 R^{17} は炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基又は炭素数6～20のアリール基、 X^1 はハロゲン原子又は炭素数1～20のアルキル基を示し、 x は0～2、 y は0～2でり、且つ $x+y=2$ である。

各 R^{17} 及び各 X^1 は、それぞれ同一でもよく、又、異なってもいてもよい。

又、有機担体としては、ポリスチレン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、ポリエチレン、ポリ1-ブテン、置換ポリスチレン、ポリアリレート等の重合体やスター、カーボン等を挙げることができる。

【0043】

本発明の α -オレフィン重合体の製造に用いられる触媒の担体としては、 MgCl_2 , $\text{MgCl}(\text{OC}_2\text{H}_3)$, $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, SiO_2 , Al_2O_3 等が好ましい。

又、担体の性状は、その種類及び製法により異なるが、平均粒径は通常1～3

$0.0 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1.0 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $2.0 \sim 10.0 \mu\text{m}$ である。

粒径が小さいと重合体中の微粉が増大し、粒径が大きいと重合体中の粗大粒子が増大し嵩密度の低下やホッパーの詰まりの原因になる。

又、担体の比表面積は、通常 $1 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $50 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積は通常 $0.1 \sim 5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、好ましくは $0.3 \sim 3 \text{ cm}^3/\text{g}$ である。

【0044】

比表面積又は細孔容積の何れかが上記範囲を逸脱すると、触媒活性が低下することがある。尚、比表面積及び細孔容積は、例えば、BET法に従って吸着された窒素ガスの体積から求めることができる [J. Am. Chem. Soc., 60, 309 (1983) 参照]。

更に、上記担体が無機酸化物担体である場合には、通常 $150 \sim 1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $200 \sim 800^\circ\text{C}$ で焼成して用いることが好ましい。

【0045】

触媒成分の少なくとも一種を前記担体に担持させる場合、(A)触媒成分及び(B)触媒成分の少なくとも一方を、好ましくは(A)触媒成分及び(B)触媒成分の両方を担持させるのが好ましい。

該担体に、(A)成分及び(B)成分の少なくとも一方を担持させる方法については、特に制限されないが、例えば、①(A)成分及び(B)成分の少なくとも一方と担体とを混合する方法、②担体を有機アルミニウム化合物又はハロゲン含有ケイ素化合物で処理した後、不活性溶媒中で(A)成分及び(B)成分の少なくとも一方と混合する方法、③担体と(A)成分及び/又は(B)成分と有機アルミニウム化合物又はハロゲン含有ケイ素化合物とを反応させる方法、④(A)成分又は(B)成分を担体に担持させたのち、(B)成分又は(A)成分と混合する方法、⑤(A)成分と(B)成分との接触反応物を担体と混合する方法、⑥(A)成分と(B)成分との接触反応に際して、担体を共存させる方法等を用いることができる。

尚、上記④、⑤及び⑥の方法において、(C)成分の有機アルミニウム化合物

を添加することもできる。

【0046】

このようにして得られた触媒は、一旦、溶媒留去を行って固体として取り出してから重合に用いてもよいし、そのまま重合に用いてもよい。

又、本発明の高級 α -オレフィン重合体(3)の製造においては、(A)成分及び(B)成分の少なくとも一方の担体への担持操作を重合系内で行うことにより触媒を生成させることができる。

例えば、(A)成分及び(B)成分の少なくとも一方と担体と更に必要により前記(B)成分の有機アルミニウム化合物を加え、エチレン等のオレフィンを常圧~2MPa(gauge)加えて、-20~200°Cで1分~2時間程度予備重合を行い触媒粒子を生成させる方法を用いることができる。

【0047】

本発明の α -オレフィン重合体の製造に用いられる触媒における(B-1)成分と担体との使用割合は、質量比で好ましくは1:5~1:10000、より好ましくは1:10~1:500とするのが望ましく、(B-2)成分と担体との使用割合は、質量比で好ましくは1:0.5~1:1000、より好ましくは1:1~1:50とするのが好ましい。

(B)成分として二種以上を混合して用いる場合は、各(B)成分と担体との使用割合が質量比で上記範囲内にあることが好ましい。

又、(A)成分と担体との使用割合は、質量比で、好ましくは1:5~1:10000、より好ましくは1:10~1:500とするのが好ましい。

【0048】

(B)成分[(B-1)成分又は(B-2)成分]と担体との使用割合、又は(A)成分と担体との使用割合が上記範囲を逸脱すると、活性が低下することがある。

このようにして調製された重合用触媒の平均粒径は、通常2~200μm、好ましくは10~150μm、特に好ましくは20~100μmであり、比表面積は、通常20~1000m²/g、好ましくは50~500m²/gである。

平均粒径が2μm未満であると重合体中の微粉が増大することがあり、200

μm を超えると重合体中の粗大粒子が増大することがある。

比表面積が $20\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると、活性が低下することがあり、 $1000\text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、重合体の嵩密度が低下することがある。

又、1-ブテン系重合体の製造に用いられる触媒において、担体 100 g 中の遷移金属量は、通常 $0.05 \sim 1.0\text{ g}$ 、特に $0.1 \sim 2\text{ g}$ であることが好ましい。

遷移金属量が上記範囲外であると、活性が低くなることがある。

このように担体に担持することによって工業的に有利な高い嵩密度と優れた粒径分布を有する重合体を得ることができる。

【0049】

本発明の高級 α -オレフィン重合体(3)において、重合方法は特に制限されず、スラリー重合法、気相重合法、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法等のいずれの方法を用いてもよいが、スラリー重合法、気相重合法が特に好ましい。

重合条件については、重合温度は通常 $-100 \sim 250^\circ\text{C}$ 、好ましくは $-50 \sim 200^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $0 \sim 130^\circ\text{C}$ である。

又、反応原料に対する触媒の使用割合は、原料モノマー／上記(A)成分(モル比)が好ましくは $1 \sim 10^8$ 、特に $100 \sim 10^5$ となることが好ましい。

重合時間は通常5分～10時間、反応圧力は好ましくは常圧～ 20 MPa(gauge) 、更に好ましくは常圧～ 10 MPa(gauge) である。

【0050】

本発明の α -オレフィン重合体の製造方法において、水素を添加すると重合活性が向上するので好ましい。

水素を用いる場合は、通常、常圧～ 5 MPa(gauge) 、好ましくは常圧～ 3 MPa(gauge) 、更に好ましくは常圧～ 2 MPa(gauge) である。

重合溶媒を用いる場合、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、シクロヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素、クロロホルム、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素等を用いることができる。

これらの溶媒は一種を単独で用いてもよく、二種以上のものを組み合わせてもよい。又、 α -オレフィン等のモノマーを溶媒として用いてもよい。
尚、重合方法によっては無溶媒で行うことができる。

【0051】

重合に際しては、前記重合用触媒を用いて予備重合を行うことができる。

予備重合は、固体触媒成分に、例えば、少量のオレフィンを接触させることにより行うことができるが、その方法に特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。

予備重合に用いるオレフィンについては、特に制限はなく、前記に例示したものと同様のもの、例えば、エチレン、炭素数3～20の α -オレフィン、又はこれらの混合物等を挙げることができるが、該重合において用いるオレフィンと同じオレフィンを用いることが有利である。

【0052】

予備重合温度は、通常-20～200°C、好ましくは-10～130°C、より好ましくは0～80°Cである。

予備重合においては、溶媒として、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、モノマー等を用いることができる。これらの中で特に好ましいのは脂肪族炭化水素である。又、予備重合は無溶媒で行ってもよい。

予備重合においては、予備重合生成物の極限粘度[η]（135°Cデカルン中で測定）が0.1デシリットル/g以上、触媒中の遷移金属成分1ミリモル当たりに対する予備重合生成物の量が1～10000g、特に10～1000gとなるように条件を調整することが好ましい。

又、重合体の分子量の調節方法としては、各触媒成分の種類、使用量、重合温度の選択、更には、水素存在下での重合等がある。窒素等の不活性ガスを存在させても良い。

【0053】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂(1)0.1～99.9質量%、高級 α -オレフィン重合体(3)0.1～99.9質量%からなる熱可塑性樹脂組成物である。

好ましくは熱可塑性樹脂（1）30～98質量%、高級 α -オレフィン重合体（3）70～2質量%、より好ましくは熱可塑性樹脂（1）50～95質量%、高級 α -オレフィン重合体（3）50～5質量%、特に好ましくは熱可塑性樹脂（1）70～90質量%、高級 α -オレフィン重合体（3）30～10質量%、である。

高級 α -オレフィン重合体（3）が、0.1質量%未満では、熱可塑性樹脂組成物の物性改良効果、特に耐衝撃性の改良効果が低く、99.9質量%を超えると得られる熱可塑性樹脂組成物の耐熱性が低くなる。

又、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂（1）0.1～99.9質量%、エラストマー（2）0～99.8質量%（0を含まず）、及び高級 α -オレフィン重合体（3）0.1～99.9質量%である。

好ましくは、熱可塑性樹脂（1）10～94質量%、エラストマー（2）5～70質量%、及び高級 α -オレフィン重合体（3）1～30質量%、より好ましくは熱可塑性樹脂（1）35～90質量%、エラストマー（2）10～50質量%、高級 α -オレフィン重合体（3）1.5～15質量%、特に好ましくは熱可塑性樹脂（1）52～85質量%、エラストマー（2）15～40質量%、高級 α -オレフィン重合体（3）2～8質量%である。

高級 α -オレフィン重合体（3）が、0.1質量%未満では、熱可塑性樹脂組成物の物性改良効果、特に耐衝撃性の改良効果が低く、99.9質量%を超えると得られる熱可塑性樹脂組成物の耐熱性が低くなる。

又、エラストマー（2）が含まれない場合には、組成物の物性改良効果、特に耐衝撃性が低下し、99.8質量%を超えると、剛性が低くなる。

【0054】

本発明の熱可塑性樹脂組成物を調製する方法としては、例えば、下記のような方法が挙げられる。

- ①熱可塑性樹脂（1）、エラストマー（2）及び高級 α -オレフィン重合体（3）を溶融混練する方法。
- ②少なくとも2種の触媒の存在下で、熱可塑性樹脂（1）及び高級 α -オレフィン重合体（3）を重合工程で製造し、エラストマー（2）を溶融混練する方法。

③熱可塑性樹脂（1）、エラストマー（2）及び高級 α -オレフィン重合体（3）を共通の溶媒に溶解しブレンドする方法。

熱可塑性樹脂（1）、エラストマー（2）及び高級 α -オレフィン重合体（3）を溶融混練する方法としては、従来公知の方法を広く採用することができる。

溶融混練装置としては、ミキシングロール、インテンシブミキサー、例えばバンバリーミキサー、ニーダー、一軸又は二軸押出機を用いることができる。

【0055】

本発明の熱可塑性樹脂組成物には、必要に応じて、更に、従来公知の無機充填剤、有機充填剤等の充填剤を、本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。

用いられる無機充填剤や有機充填剤の形状については、特に制限はなく、粒状、板状、棒状、纖維状、ウイスカーラー状等、いずれの形状のものも使用することができる。

無機充填剤としては、例えば、シリカ、ケイ藻土、バリウムフェライト、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム酸化ベリリウム、軽石、軽石バルーン等の酸化物、水酸化アルミニルム、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム等の水酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイト、ドーソナイト等の炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸アンモニウム、亜硫酸カルシウム等の硫酸塩又は亜硫酸塩、タルク、クレー、マイカ、アスペスト、ガラス纖維、ガラスフレーク、ガラスバルーン、ガラスピース、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ベントナイト、カオリナイト等の粘土鉱物・ケイ酸塩及びその有機化物（有機化クレー）、カーボンブラック、グラファイト、炭素纖維、炭素中空球等の炭素類や、硫化モリブデン、ボロン纖維、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、ホウ酸カルシウム、ホウ酸ナトリウム、マグネシウムオキシサルフェイト、各種金属纖維等を挙げることができる。

一方、有機充填剤としては、例えば、モミ殻等の殻纖維、木粉、木綿、ジュー卜、紙細片、セロハン片、芳香族ポリアミド纖維、セルロース纖維、ナイロン纖維、ポリエステル纖維、ポリプロピレン纖維、熱硬化性樹脂粉末等を挙げることができる。

これらの無機充填剤や有機充填剤は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてよい。

射出成形においては、これらの中で、タルク、マイカ、炭酸カルシウム、ガラス繊維が好ましく、特にタルクが好ましい。

このタルクの大きさとしては、得られる成形体の剛性、耐衝撃性、耐傷付き白化性、ウエルド外観、光沢ムラ等の物性の点から、平均粒径 $1 \sim 8 \mu\text{m}$ で、平均アスペクト比が 4 以上のものが好適である。

特に、加工粉碎法により得られたものが、物性、剛性等の点でとりわけ好ましい。

該無機充填剤や有機充填剤の配合量は、樹脂組成物 100 質量部に対して、1 ~ 100 質量部の範囲である。

この配合量が 1 質量部未満では得られる成形体の剛性が不充分となる場合があり、100 質量部を超えると、得られる成形体のウエルド強度、ウエルド部の外観不良及び光沢ムラ等の外観不良が生じるとともに、耐衝撃性や耐傷付き白化性が低下する場合がある。

成形体の外観、剛性、耐衝撃性、耐傷付き白化性等の面から、好ましい無機充填剤や有機充填剤の配合量は、樹脂成分 100 質量部に対して、3 ~ 60 質量部の範囲であり、特に 5 ~ 40 質量部の範囲が好適である。

【0056】

更に必要に応じて、従来公知の結晶核剤、耐候安定剤、紫外線吸収剤、光安定剤、耐熱安定剤、帶電防止剤、離型剤、難燃剤、合成油、ワックス、電気的性質改良剤、スリップ防止剤、アンチブロッキング剤、粘度調製剤、着色防止剤、防曇剤、滑剤、顔料、染料、可塑剤、軟化剤、老化防止剤、塩酸吸収剤、塩素捕捉剤、酸化防止剤等の添加剤を、本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。

該着色剤の配合量は、樹脂成分と無機充填剤や有機充填剤との合計 100 質量部に対して、5 質量部以下、好ましくは 3 質量部以下が好ましい。この配合量が 5 質量部を超えると得られる成形体は高温時の剛性が低下することがあり、且つコスト高となる。

又、安定剤としては、フェノール系安定剤、有機fosファイト系安定剤、チオエーテル系安定剤、ヒンダードアミン系安定剤及び高級脂肪酸の金属塩が挙げられ、熱可塑性樹脂組成物100質量部に対して0.001~10質量部の量で配合してもよい。

本発明においては、熱可塑性樹脂組成物に、無機充填剤や有機充填剤及び／又は所望成分である各種添加剤を配合する方法としては、例えば、一軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサー、ニーダ、ロール等を使用して溶融混練造粒する方法等を用いることができる。

【0057】

本発明の熱可塑性樹脂組成物の成形方法としては、熱成形、押出成形、異型押出成形、射出成形、圧縮成形、発泡成形、中空成形、粉末成形、カレンダー成形、練加工及びインフレーション成形等が挙げられ、各種成形体、シート及びフィルムを得ることができる。

【0058】

【実施例】

以下に、実施例に基づいて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら制限されるものではない。

先ず、本発明の α -オレフィン重合体の物性の評価方法について説明する。

【0059】

(1) DSC測定法

①高級 α -オレフィン重合体(3)のDSC測定法

示差走査型熱量計(パーキンエルマー社製、DSC-7)を用い、試料を窒素雰囲気下-30℃で5分間保持した後、190℃まで、10℃/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブから観測されるピークのピークトップとして定義される温度を融点(T_{mD})、その融解熱量を ΔH_D (J/g)とし、更に、190℃で5分保持した後、-30℃まで、5℃/分で降温させ、-30℃で5分保持した後、190℃まで10℃/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブから観測されるピークトップとして定義される温度を融点(T_m)、その融解熱量を ΔH (J/g)とした。

②熱可塑性樹脂組成物のDSC測定法

示差走査型熱量計（パーキンエルマー社製、DSC-7）を用い、窒素雰囲気下で測定を行った。

測定は、室温から220°Cまで20°C／分で昇温した時に得られる融解熱量を ΔH_{Db} (J/g)、ピークトップで定義される温度(融点)をTmDb(°C)とし、220°Cで5分間保持した後、20°C／分の降温速度で-30°Cまで冷却し、-30°Cで5分間保持した後、220°Cまで20°C／分で昇温した時に得られる融解熱量を ΔH (J/g)、ピークトップで定義される温度(融点)をTm(°C)とした。

③GPC測定装置及び測定条件

下記の装置及び条件で測定した。重量平均分子量(M_w)、数平均分子量(M_n)、分子量分布(M_w/M_n)は、標準ポリスチレンの検量線から求めた、ポリスチレン換算値を用いた。

カラム：TOSO GMHHR-H(S) HT

検出器：液体クロマトグラム用RI検出器 WATERS 150C

測定温度：145°C

溶媒：1, 2, 4-トリクロルベンゼン

試料濃度：2.2mg/ml

【0060】

(2) 立体規則性指数[m m] 分率(モル%)の測定法

立体規則性指数[m m]は、V. Busico等により報告された、「Macromol. Chem. Phys., 198, 1257 (1997)」で提案された方法に準拠して求めることができる。

即ち、¹³C核磁気共鳴スペクトルを用いてメチレン基及びメチン基のシグナルを測定し、立体規則性指数[m m]を求めた。

尚、測定は下記の装置、条件で行った。

装置：日本電子(株)製 JNM-EX400型 ¹³C-NMR装置

方法：プロトン完全デカツプリング法

溶媒：1, 2, 4-トリクロロベンゼン／重ベンゼン=90/10混合溶媒(容

量比)

温度: 130°C

パルス幅: 4.5°

パルス繰り返し時間: 4秒

【0061】

(3) 相溶性の測定

下記に示す固体NMR測定装置を用い、反転回復法 ($180^\circ - \tau - 90^\circ$ パルス法) により、熱可塑性樹脂(1)の結晶相に由来するスピン-格子緩和時間 (T_1) の測定を行い、その変化率から相溶性を確認した。

装置: 日本電子 (JEOL) 社製 JNM-MU25 (パルスNMR) スペクトロメータ

測定核: 水素核 (^1H)

測定周波数: 25 MHz

測定温度: 30°C

90° パルス幅: 2.0マイクロ秒

一般に、NMRの緩和現象において測定される緩和時間には、スピン-格子緩和時間 (T_1) とスピン-スピン緩和時間 (T_2) がある。

スピン-格子緩和はスピンのエネルギーが格子系に流れる過程、スピン-スピン緩和はスピン間の双極子相互作用によってエネルギーが散逸する過程である。

スpin-スpin緩和は、極めて近距離の相互作用を反映するとともに、スpin-格子緩和よりも極めて速い ($T_1 >> T_2$) という特徴がある。

即ち、 T_1 過程進行中に T_2 過程が終了してしまうことになる。

熱可塑性樹脂組成物の個々の構成成分が空間的に近接している状態、即ち相溶化していればしているほど、構成成分間での T_2 過程によるスピンエネルギーの授受が起こる。

従って、 T_1 過程でスピンから格子系にエネルギーが流れる前に、スピンのエネルギー状態が成分間の相互作用の大小に依存して、変化していることとなる。

この結果、観測される T_1 が変化する。この T_1 の変化が大きければ大きいほど相溶化していることが推定できる。

尚、本発明では緩和時間の逆数である緩和速度 ($1/T_1$) の変化率の大小から相溶化を判定した。

実際には、時間 (τ) と τ における磁化 $M(\tau)$ との関係から緩和時間 T_1 を求めることができるが、熱可塑性樹脂 (1) としてポリプロピレン系樹脂が用いられる場合には、 τ の長時間側で得られる緩和成分がポリプロピレン系樹脂の結晶成分のスピン-格子緩和時間 (T_1) に相当する。

熱可塑性樹脂 (1) のみからなる重合体の結晶部分のスpin-格子緩和速度 ($1/T_1$) を $(1/T_1)_0$ 、熱可塑性樹脂組成物中の熱可塑性樹脂 (1) の結晶成分由来のスpin-格子緩和速度 ($1/T_1$) を $(1/T_1)_A$ としたとき、それらの比を変化率 R と定義する。

$$\text{即ち、 } R = [(1/T_1)_A] / [(1/T_1)_0]$$

この変化率 R が大きいほど、熱可塑性樹脂 (1) と高級 α -オレフィン重合体 (3) やエラストマー (2) との相溶性が高いことを示し、具体的には、 R が 1.05 以上であることが好ましく、 R が 1.10 以上であることが更に好ましく、 R が 1.15 以上であることが特に好ましく、 R が 1.20 以上であることが一層好ましい。

【0062】

(4) フィルム衝撃強度の測定法

東洋精機製作所製フィルムインパクトテスターを用いて、容量 30 kgf · cm、衝撃頭 1/2 インチの条件で、各試料のフィルム衝撃強度を室温にて測定した。

【0063】

製造例 1

①触媒調製

(1) 2-クロロジメチルシリルインデンの製造

窒素気流下、1リットルの三つ口フラスコに THF (テトラヒドロフラン) 50ミリリットルとマグネシウム 2.5 g (4.1ミリモル) を加え、ここに 1, 2-ジブロモエタン 0.1 ミリリットルを加えて 30 分間攪拌し、マグネシウムを活性化した。攪拌後、溶媒を抜き出し、新たに THF 50 ミリリットルを添加し

た。

ここに、2-ブロモインデン5.0g(25.6ミリモル)のTHF(200ミリリットル)溶液を2時間かけて滴下した。滴下終了後、室温において2時間攪拌した後、-78℃に冷却し、ジクロロジメチルシラン3.1ミリリットル(25.6ミリモル)のTHF(100ミリリットル)溶液を1時間かけて滴下し、15時間攪拌した後、溶媒を留去した。

残渣をヘキサン200ミリリットルで抽出した後、溶媒を留去することにより、2-クロロジメチルシリルインデン6.6g(24.2ミリリットル)を得た(収率94%)。

【0064】

(2) (1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(インデン)の製造

窒素気流下、1リットルの三つ口フラスコにTHF400ミリリットルと製造例1で得られた2-クロロジメチルシリルインデン8gを加え、-78℃に冷却した。この溶液へ、LiN(SiMe₃)₂のTHF溶液(1.0モル/リットル)を38.5ミリリットル(38.5ミリモル)滴下した。室温において15時間攪拌した後、溶媒を留去し、ヘキサン300ミリリットルで抽出した。

溶媒を留去することにより、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(インデン)を2.0g(6.4ミリモル)得た(収率33.4%)。

【0065】

(3) (1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)(インデニル)(3-トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムクロライドの製造

窒素気流下、200ミリリットルのシュレンク瓶にエーテル50ミリリットルと(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)ビス(インデン)3.5g(10.2ミリモル)を加えた。ここに-78℃でn-ブチルリチウム(n-BuLi)のヘキサン溶液(1.60M、12.8ミリリットル)を滴下した。

室温で8時間接触した後溶媒を留去し、得られた固体を減圧乾燥することにより白色固体5.0gを得た。この固体をTHF50ミリリットルに溶解させ、ここへヨードメチルトリメチルシラン1.4ミリリットルを室温で滴下した。水10ミリリットルを加え、有機相をエーテル50ミリリットルで抽出した。

有機相を乾燥し溶媒を留去した。ここへエーテル50ミリリットルを加え、-78°Cでn-BuLiのヘキサン溶液(1.60M、12.4ミリリットル)を滴下した。室温に上げ3時間攪拌後、エーテルを留去した。得られた固体をヘキサン30ミリリットルで洗浄した後、減圧乾燥した。

この白色固体5.11gをトルエン50ミリリットルに混濁させ、別のシュレンク中でトルエン10ミリリットルに懸濁した四塩化ジルコニウム2.0g(8.6ミリモル)を添加する。室温で12時間攪拌後溶媒を留去し、残渣をヘキサン50ミリリットルで洗浄した。残渣をジクロロメタン30ミリリットルから再結晶化させることにより、(1,2'-ジメチルシリレン)(2,1'-ジメチルシリレン)(インデニル)(3-トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムクロライドの黄色微結晶1.2gを得た(収率25%)。

¹H-NMR(90MHz, CDCl₃) : δ -0.09(s, -SiMe₃, 9H); 0.89, 0.86, 1.03, 1.06(s, -Me₂Si-, 12H); 2.20, 2.65(d, -CH₂-, 2H); 6.99(s, CH, 1H); 7.0-7.8(m, ArH, 8H)

【0066】

②重合

加熱乾燥した1リットルオートクレーブに、ヘプタン200ミリリットル、1-オクタデセン(C₁₈)200ミリリットル、トリイソブチルアルミニウム0.5ミリモル、メチルアルミノキサン1ミリモルを加え、更に水素0.03MPa導入した。

攪拌しながら温度を60°Cにした後、(1,2'-ジメチルシリレン)(2,1'-ジメチルシリレン)(3-トリメチルシリルメチルインデニル)(インデニル)ジルコニウムジクロライドを1マイクロモル加え、30分間重合した。

重合反応終了後、反応物を加熱、減圧下、乾燥することにより、高級α-オレ

フィン重合体を25g得た。得られた重合体の物性測定結果を表1に示す。

尚、前記の測定方法により融点(T_m)を測定したときに観測されたピークは一つであった。

【0067】

製造例2

製造例1の重合温度を30℃にしたこと以外は同様に重合し、高級 α -オレフィン重合体89gを得た。得られた重合体の物性測定結果を表1に示す。

尚、前記の測定方法により融点(T_m)を測定したときに観測されたピークは一つであった。

【0068】

実施例1~4、比較例1~2

下記の熱可塑性樹脂(1)、エラストマー(2)及び高級 α -オレフィン重合体(3)を用い、表2に示す組成で熱可塑性樹脂組成物を調製した。

調製は以下の手法で行った。即ち、総質量が5gになるように所定量の熱可塑性樹脂(1)、エラストマー(2)及び高級 α -オレフィン重合体(3)をフラスコに入れ、これにオルトジクロルベンゼン250mlを加え、140℃で加熱・攪拌し、溶解した。

この溶液をメタノール中で析出・沈殿させ、得られた組成物を風乾、真空乾燥した。

この組成物を230℃で溶融圧縮成形し、冰水で急冷することにより、100μm厚み及び200μm厚みのシートを得た。このシートを60℃の高温槽内で24時間熱処理し、供試料とした。

尚、固体NMR測定用シートの厚みは200μm、フィルム衝撃強度測定用シートの厚みは100μmである。

①熱可塑性樹脂(1)

1a：出光石油化学社製ポリプロピレン J3000GP(ホモPP、MI=30)

②エラストマー(2)

2a：ダウ・ケミカル社製プラストマー；アフィニティEG8150(エチレ

ンーオクテン1共重合体、密度：0.87 g/cm³)

2 b : 三井化学社製エラストマー；タフマーS4030(プロピレン-エチレン共重合体、密度：0.86 g/cm³)

2 c : 三井化学社製エラストマー；タフマーBL2481(ブテン-プロピレン共重合体、密度：0.90 g/cm³)

③高級α-オレフィン重合体 (3)

3 a : 製造例1の重合体

3 b : 製造例2の重合体

【0069】

次に、得られた熱可塑性樹脂組成物からなるシートの固体NMR及びフィルム衝撃強度の測定結果を表3に示す。

又、DSC測定により求めた熱可塑性樹脂(1)に由来する融点(TmD_b)及び融解熱量(ΔH_{D_b})についても表3に示す。

実施例1のR値が大きいことから、高級α-オレフィン重合体(3)が、熱可塑性樹脂(1)との相溶性が高いことが分かる。

又、実施例2のR値が比較例2のR値と比べて大きいことから、高級α-オレフィン重合体(3)が、熱可塑性樹脂(1)とエラストマー(2)の相溶化を促進する相溶化剤として作用していることが分かる。

又、実施例1～4から、高級α-オレフィン重合体(3)を添加することによりフィルム衝撃強度が向上していることが分かる。

【0070】

【表1】

表 1

	製造例1	製造例2
M _w (PS換算)	152000	361000
M _w /M _n	1.80	1.86
T _{mD} °C	42.6	44.0
ΔH _b J/g	82.8	82.8
T _m °C	41.1	40.7
ΔH J/g	79.1	84.6
[mm]分率 mol%	68.2	60.2

【0071】

【表2】

表 2

	熱可塑性 樹脂(1)		エラストマー (2)		高級α-オレフィン 重合体(3)	
	種 類	質 量 %	種 類	質 量 %	種 類	質 量 %
実施例1	1a	70	—	—	3a	30.0
実施例2	1a	70	2a	25.0	3a	5.0
実施例3	1a	70	2b	22.5	3a	7.5
実施例4	1a	70	2c	25.0	3b	5.0
比較例1	1a	100	—	—	—	—
比較例2	1a	70	2a	30.0	—	—

【0072】

【表3】

表 3

	T ₁ (ミリ秒)	R	フィルム衝撃強度 (KJ/M)	熱可塑性樹脂(1)	
				融点(°C)	融解熱量 (J/g)
実施例1	306	1.16	7.0	162.0	63.0
実施例2	289	1.23	8.9	165.0	63.7
実施例3	320	1.11	9.0	161.6	64.2
実施例4	306	1.16	9.4	163.0	63.3
比較例1	355	1.00	2.4	164.0	90.4
比較例2	311	1.14	3.8	164.0	63.5

【0073】

【発明の効果】

本発明によれば、優れた耐熱性、成形加工性を損なうことなく、高い弾性率及び耐衝撃強度等の力学特性に優れた熱可塑性樹脂組成物が得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐熱性及び成形加工性を損なうことなく、高い弾性率及び耐衝撃強度等の力学特性に優れた熱可塑性樹脂組成物及び該組成物から得られる成形体、シート及びフィルムを提供すること。

【解決手段】 热可塑性樹脂 (1) 0.1 ~ 99.9 質量%、炭素数 10 以上の α -オレフィンを 50 モル%以上含む高級 α -オレフィン重合体 (3) 0.1 ~ 99.9 質量%からなる熱可塑性樹脂組成物、及び熱可塑性樹脂 (1) 0.1 ~ 99.9 質量%、エラストマー (2) 0 ~ 99.8 質量% (0 を含まず)、炭素数 10 以上の α -オレフィンを 50 モル%以上含む高級 α -オレフィン重合体 (3) 0.1 ~ 99.9 質量%からなる熱可塑性樹脂組成物である。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000183657]

1. 変更年月日 2000年 6月30日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都墨田区横網一丁目6番1号
氏 名 出光石油化学株式会社